

СПОСОБ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Д.П. Борисов, В.М. Кузнецов, В.А. Слабодчиков
Томский государственный университет,
пр. Ленина, 36, Томск, 634050, Россия, borengin@mail.ru

Представлены в сравнении результаты модификации поверхности образцов сплава на основе никелида титана (NiTi), широко применяемого в медицине для изготовления имплантатов, методом традиционной ионной имплантации кремния (Si) с помощью источника ионных пучков и новым предложенным авторами методом вакуумного плазменно-иммерсионного легирования. Показано, что новый способ плазменного воздействия обладает более высокой эффективностью по сравнению с ионно-пучковой обработкой.

Введение

В современности широко применяются металлические имплантаты для исправления повреждений, дефектов и болезней человека, перспективным для изготовления которых является никелида титана (NiTi) [1]. Основным требованием к таким имплантатам является их биосовместимость, зависящая от химического состава поверхности имплантата [2]. Выяснено, что химический состав материала никелида титана должен быть изменён внедрением в его тонкий поверхностный слой атомов кремния [3]. Эта модификация кремнием тонкого (десятки нанометров) внешнего слоя сплава традиционно обеспечивается ионной имплантацией кремния источником ионов [3, 4].

Достижимая же при ионной имплантации средних энергий (≤ 200 кэВ) толщина имплантируемого (легируемого) поверхностного слоя соответствует проективному пробегу ионов в материале и не превышает 0,1 мкм. Показательной при этом является работа [5], где имплантировались ионы алюминия в никелевую подложку при энергии 180 кэВ. Результатом явилось то, что при дозе облучения $6 \cdot 10^{17}$ ион/см² концентрация внедрённых атомов алюминия составила 25 ат. %, но на расстоянии от поверхности всего лишь 100 нм. И ввиду высокой науконасыщенности и высокой стоимости и малой эффективности ионно-пучкового легирования, представляется, что можно эффективно осуществлять легирование поверхности за счёт лишь плазменного воздействия в вакууме при генерации различных элементов, например, магнетронным распылением. И в данной работе в сравнении с ионно-пучковой методикой демонстрируется возможность так называемой плазменно-иммерсионной методики поверхностного легирования никелида титана с применением созданного авторами современного вакуумно-плазменного оборудования.

Описание и результаты процессов

Эксперименты по предлагаемой плазменно-иммерсионной обработке образцов никелида титана осуществлялись с использованием вакуумно-плазменной установки СПРУТ [6], общий вид и структурная схема которой представлены на рис. 1.

Процесс обработки образцов начинался с откачки вакуумной камеры установки до остаточного вакуума $6 \cdot 10^{-4}$ Па. Затем проводилась финишная очистка поверхности образцов в газоразряд-

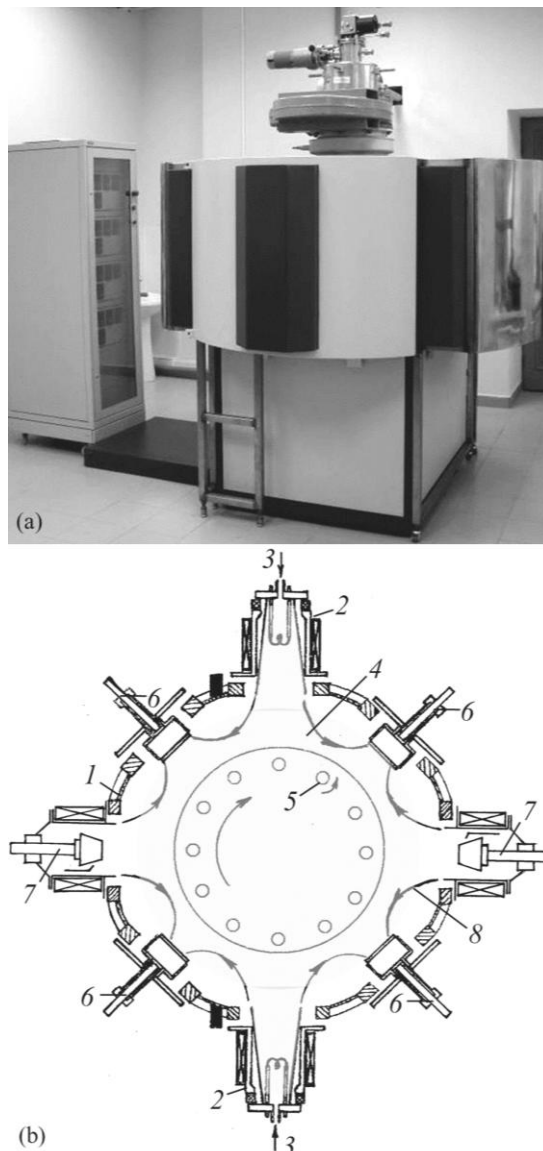


Рис. 1. Общий вид (а) и структурная схема (б) технологической установки СПРУТ: 1 – вакуумная камера; 2 – катодные узлы генератора газоразрядной плазмы; 3 – напуск рабочего газа; 4 – объёмная плазма; 5 – обрабатываемые изделия; 6 – магнетронно-распылительные системы; 7 – электродуговые испарители; 8 – линии замкнутого магнитного поля («магнитная стенка»).

ной плазме аргона, в которой образцы нагревались до необходимой температуры, как величины их отрицательного потенциала смещения, так и регулировкой концентрации газоразрядной плазмы. Причём, ввиду высокой эффективности ионной очистки в газоразрядной плазме установки, предварительная подготовка образцов вне вакуума заключалась лишь в их промывке в бензине-калоша и этиловом спирте.

Образцы из сплава на основе никелида титана с содержанием никеля 50,9 ат. %, отвечающего требованиям изготовления из него сердечно-сосудистых имплантатов, были изготовлены в виде пластинок квадратной формы с размерами 10×10 мм и толщиной 1 мм. Перед обработкой легированием поверхность данных образцов была отполирована до средней шероховатости $R_a=0,05$ мкм, измерение температуры образцов осуществлялось с помощью термопары и пирометра. Плазменная очистка образцов осуществлялась в газоразрядной плазме аргона, создаваемой газовым плазмогенератором при токе разряда $I_d=20$ А и рабочем давлении 0,3 Па. При этом подачей импульсного отрицательного потенциала смещения образцов относительно анода (вакуумной камеры) с длительностью импульсов 17 мкс, частотой их следования 30 кГц и амплитудой до 400 В обеспечивалось извлечение ионов аргона на поверхность образцов с плотностью тока во время импульсов равной $0,3 \text{ мА/см}^2$, что за время 30 мин обеспечивало высококачественную очистку и нагрев образцов до температуры $T=90^\circ\text{C}$ за счёт бомбардировки ионами аргона.

При тех же параметрах импульсной последовательности отрицательного потенциала смещения, включая и его амплитуду (400 В), осуществлялся и сам процесс легирования поверхности образцов кремнием за счёт включения 4-х магнетронно-распылительных систем с мишенями из чистого кремния при рассеиваемой мощности каждой из них 0,2 кВт. При этом в области расположения образцов обеспечивалось создание плазмы, содержащей ионы аргона и кремния, плотность ионного тока из которой на поверхность образцов при используемом потенциале смещения составляла $0,4 \text{ мА/см}^2$. За время процесса легирования 90 мин температура образцов повышалась до значения не более $T=150^\circ\text{C}$.

Распределение химического состава по толщине модифицированной ионно-плазменным легированием поверхности образцов анализировался методом Оже-спектроскопии с энергетическим разрешением 0,7 %.

На рис. 2 изображён Оже-профиль распределения химических элементов в поверхности образцов никелида титана после проведения указанного выше процесса плазменно-иммерсионного легирования их поверхности кремнием.

Как видно из рисунка, произошло внедрение кремния в поверхность никелида титана на расстояние вплоть до 300 нм. При этом концентрационный профиль распределения внедрённого в поверхность кремния имеет ступенчатый харак-

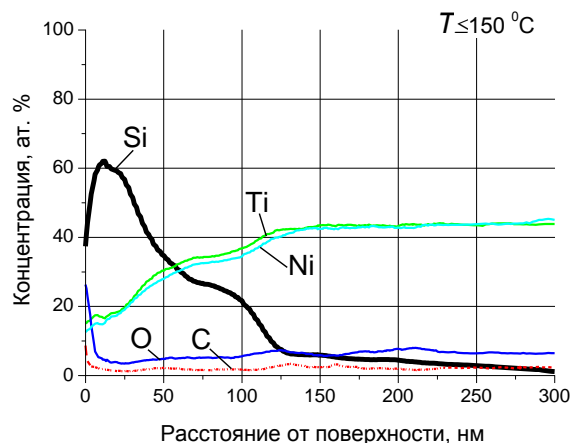


Рис. 2. Оже-профиль поверхности образца никелида титана после плазменно-иммерсионной обработки кремнием при отрицательном потенциале смещения 400 В.

тер своей формы, вероятно, определяемой различными механизмами накопления легирующей примеси с соответствующими им концентрационными максимумами и скоростями легирования. Так, близи поверхности был сформирован горб профиля с максимальной концентрацией кремния в нём 60 ат.%, сосредоточенной на расстоянии 25 нм от поверхности. За этим горбом следует относительно пологое снижение концентрации кремния до 30 ат.% на расстоянии ≈ 60 нм от поверхности. Далее с увеличением расстояния от поверхности наблюдается «полочка» или «плато» с содержанием кремния приблизительно на одинаковом уровне 25 ат.% на расстоянии от 60 до 80 нм от поверхности. Затем происходит спадание концентрации кремния, и на расстоянии 130 нм содержание кремния составляет 7 ат. %, и далее профиль кремния в никелиде титана представлен в виде «хвостика» распределения со спадающей от указанной величины концентрацией до значения < 1 ат.% на расстоянии 300 нм.

Уникальность результата выявляется при сравнении его, например, с результатами работ [3, 4], где осуществлялось также внедрение кремния в поверхность образцов сплава на основе никелида титана такого же, как и здесь, состава методом традиционной ионной имплантации с использованием источника пучков ускоренных ионов кремния при ускоряющем импульсном напряжении 60 кВ. При этом при плотности ионного тока в импульсе $0,43 \text{ мА/см}^2$, длительности импульсов 250 мкс и частоте их следования 50 Гц набор дозы ионного облучения поверхности кремнием $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² обеспечивался за 100 мин при температуре образцов не превышающей $T=150^\circ\text{C}$, и профиль внедрённого кремния в поверхность никелида титана, измеренный также методом Оже-спектроскопии, имел максимум концентрации на уровне 30 ат.% на расстоянии 30 нм от поверхности. Максимальная же протяжённость профиля - максимальная толщина легированного кремнием поверхностного слоя составляла всего лишь 70-80 нм.

Сопоставление полученных в данной работе результатов с результатами [3, 4] действует не в пользу ионно-пучковых способов легирования, так как в экспериментах настоящей работы был получен более обширный по протяжённости и больший по концентрации профиль внедрённого кремния при одинаковом материале подложки и практически одинаковых значениях температуры и времени обработки. Из данного сопоставления представляется, что необходимый для обеспечения биохимической совместимости профиль внедрённого кремния (с протяжённостью 70-80 нм) [3, 4] предлагаемым в данной работе плазменно-иммерсионным легированием с таким невысоким потенциалом смещения подложек, как 400 В, может быть создан за 2 раза меньшее время, чем применялось в [3, 4].

Ещё одним уникальным результатом, характеризующим высокое качество процессов в установке СПРУТ, является состав покрытия кремния, полученного при видоизменении процесса легирования снижением отрицательного напряжения смещения с 400 до 200 В, в котором практически отсутствуют загрязнения кислородом, углеродом и др. (рис. 3).

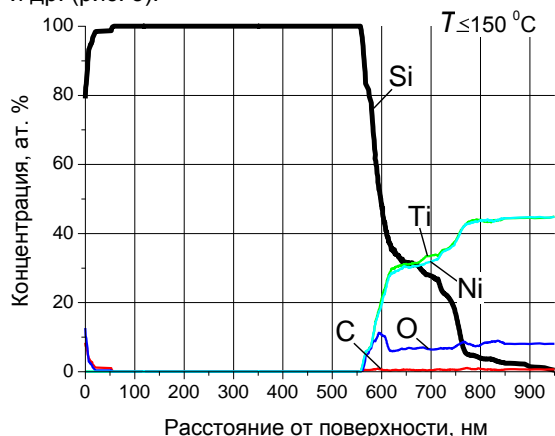


Рис. 3. Оже-профиль поверхности образца никелида титана после плазменно-иммерсионной обработки кремнием при отрицательном потенциале смещения 200 В.

Также образованный и при нанесении покрытия легированный слой поверхности никелида титана кремнием протяжённостью более 300 нм

(рис. 3) положительно сказался на адгезии данного покрытия. Так, измеренная методом скретч-тестирования его адгезионная прочность, определяемая по силе нагружения индентора тестера при отслаивании покрытия при его «царапании», составила 10 Н. При этом, например, измеренная этим же способом адгезия нанесённых обычным магнетронным осаждением в работе [7] покрытий тантала на аналогичные подложки никелида титана не превышала 2-4 Н.

Заключение

Обнаруженная высокая эффективность плазменно-иммерсионного легирования, при определённых условиях даже значительно превосходящая по протяжённости и концентрации внедрённой примеси способы традиционной ионно-пучковой имплантации, открывает большие перспективы применения данного способа в создании технологий модификации поверхностных свойств материалов и изделий. Особенно, как было частично показано в данной работе, плазменно-иммерсионное легирование, как представляется, огромные перспективы для своего применения найдёт при создании новейших технологий для медицины будущего.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 11.1655.2014/К)

Список литературы

1. Stoeckel D., Pelton A., and Duerig T. // Eur. Radiol. 2004. V. 14. № 2. P. 292.
2. Pypen C., Plenk H., Ebel M., et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1997. V. 12. № 8. P. 781.
3. Meisner L.L., Lotkov A.I., Matveeva V.A., et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. doi: 10.1155/2012/706094 (2012).
4. Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. и др. // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 3. С. 78.
5. Cordts B., Ahmed M., and Potter D.I. // Nucl. Instrum. Meth. 1983. V. 209-210. P. 873.
6. Борисов Д.П., Кузнецов В.М. и др. // Взаимод. излучений с твёрдым телом: Материалы X Международной конференции. Мн., 2013. С. 342.
7. Прозорова Г.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 2. № 12. С. 102.

METHOD OF PLASMA-IMMERSION DOPING OF NiTi

D.P. Borisov, V.M. Kuznetsov, V.A. Slabodchikov

Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia, boregin@mail.ru

Comparison of the results presented in the modification of the surface of samples based alloy NiTi, widely used in medicine for the manufacture of implants by conventional ion implantation of silicon (Si) with a source of ion beams, and the authors proposed a new method of vacuum plasma immersion doping. It is shown that the new method of the plasma exposure has higher efficiency compared with the ion beam treatment.